

Двумерный органический пьезоэлектрик на основе дифенилаланина

П.С. Зеленовский^{1,2}, К. Романюк^{1,3}, М.С. Либерато⁴, П. Брандао², Ф.Ф. Феррейра⁵,
С. Копыл³, Л. Мафра², В.А. Альвес⁵, А.Л. Холкин^{1,3,6}

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия
e-mail: zelenovskiy@urfu.ru

²Департамент химии и CICECO – Институт материаловедения Авейру, Университет Авейру, 3810-193 Авейру, Португалия

³Департамент физики и CICECO – Институт материаловедения Авейру, Университет Авейру, 3810-193 Авейру, Португалия

⁴Институт химии, Университет Сан Пауло, 05508-000 Сан Пауло, Бразилия

⁵Центр естественных и гуманитарных наук, Федеральный университет АВС, 09210-580 Санто-Андре, Сан Пауло, Бразилия

⁶НИЦ "Физическое материаловедение и композитные материалы", Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

Двумерные пьезоэлектрические материалы, такие как графен, нитрид бора, дихалькогениды переходных металлов и др., привлекают всеобщее внимание, поскольку они предлагают ряд преимуществ по сравнению с объемными пьезоэлектриками. Однако из-за содержания токсичных элементов их применение в биосовместимых устройствах имплантируемой и носимой электроники ограничено. В то же время, многие органические и биомолекулярные материалы обладают сравнительно высокими пьезоэлектрическими коэффициентами, охватывающими по величине пять порядков [1]. Такое разнообразие обусловлено тем, что пьезоэлектрические свойства органических материалов связаны с упорядочением молекулярных диполей за счет диполь-дипольного взаимодействия [2]. Однако, несмотря на то, что большинство биомолекул обладают ненулевым дипольным моментом, их упорядочение в нецентросимметричные двумерные (2D) структуры встречается достаточно редко. Из-за высокой гибкости и подвижности, слоистые полимерные структуры зачастую разупорядочены в плоскости, тогда как сильное взаимодействие между слоями ковалентных органических каркасов (covalent organic frameworks, COF) не позволяет разделить их на отдельные слои [3]. Поэтому нецентросимметричные супрамолекулярные слоистые кристаллы со слоями, связанными слабыми нековалентными взаимодействиями (водородные связи, ароматические или ван-дер-Ваальсовы взаимодействия), представляющие собой органические аналоги слоистых ван-дер-Ваальсовых кристаллов [4], являются перспективными кандидатами для создания новых органических 2D пьезоэлектриков.

В данной работе [5] на основе ароматического пептида дифенилаланина (ДФА) показана возможность создания слоистых биомолекулярных пептидных кристаллов, с помощью со-кристаллизации L,L- и D,D- энантиомеров. Хотя образование слоистых кристаллов и является характерной особенностью большинства рацематов аминокислот [6], лишь немногие из них образуют нецентросимметричные слои. В работе исследованы кристаллическая структура, термическая и химическая стабильность и пьезоэлектрические свойства полученных кристаллов ДФА. Монокристаллическое рентгеновское рассеяние показало, что энантиомеры ДФА образуют бислои, состоящие из мономеров чередующейся хиральности, которые упакованы в лентообразную моноклинную структуру, относящуюся к полярной пространственной группе $P2_1$. Квантово-химические расчеты и локальные измерения методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика показывают, что каждый бислой (около 1.5 нм толщиной) обладает высоким внеплоскостным пьезооткликом ($d_{33} = 20$ пм/В), который почти на порядок превышает значения базового пьезоэлектрика – кварца. Полученные кристаллы демонстрируют улучшенную

термическую и химическую стабильность по сравнению с изученными ранее самособирающимися гексагональными нанотрубками ДФА [7].

Пьезоэлектрические бислои, будучи связанными в объемный кристалл слабыми ароматическими взаимодействиями, могут быть разделены на отдельные слои механическими или химическими методами до получения двумерного пьезоэлектрического материала, который может найти широкие применения в таких биосовместимых и экологических электромеханических устройствах, как сенсоры, актюаторы и элементы накопления энергии, используемые в имплантируемой и носимой электронике.

Работа выполнена в рамках проекта CICECO-Институт материаловедения Авейру (UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020), финансируемого Фондом науки и технологии (FCT, Португалия), и проекта «BioPiezo» при финансовой поддержке FCT (PTDC/CTM-CTM/31679/2017 (CENTRO-01-0145-FEDER-031679)). М.Л. благодарит за финансовую поддержку Фонд научных исследований Сан-Паулу (ФНИСП, грант 19/10789-7). Ф.Ф.Ф. благодарит за поддержку Национальный совет по научному и технологическому развитию (НСНТР, грант 305601/2019-9). В.А.А. благодарит НСНТР (гранты 304389/2019-6 и 465389/2014-7) и ФНИСП (гранты 2014/50867-3 и 2017/02317-2). А.К. благодарит за поддержку Министерство Науки и Высшего Образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-588). Л.М. благодарит научно-техническую программу Горизонт 2020 Европейского совета по исследованиям (грант 865974). Авторы благодарят Проф. В. Быстрова за помощь в проведении квантово-химических расчетов и Др. Э.Р. да Силва за помощь в проведении измерений циркулярного дихроизма. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии», УрФУ.

1. S. Guerin, S.A.M. Tofail, D. Thompson, *NPG Asia Mater* **11**, 10 (2019).
2. V. Bystrov, E. Seyedhosseini, S. Kopyl, I. Bdikin, A. Kholkin, *J. Appl. Phys.* **116**, 066803 (2014).
3. S.-L. Cai, W.-G. Zhang, R. N. Zuckermann, Z.-T. Li, X. Zhao, Y. Liu, *Adv. Mater.* **27**, 5762 (2015).
4. F. Liu, W. Wu, Y. Bai, S.H. Chae, Q. Li, J. Wang, J. Hone, X.-Y. Zhu, *Science* **367**, 903 (2020).
5. P.S. Zelenovskii, K. Romanyuk, M.S. Liberato, P. Brandão, F.F. Ferreira, S. Kopyl, W.A. Alves, A.L. Kholkin, *Adv. Func. Mater.* Published on-line (2021). DOI: 10.1002/adfm.202102524
6. C.H. Görbitz, B. Dalhus, G.M. Day, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8466 (2010).
7. A. Krylov, S. Krylova, S. Kopyl, A. Krylov, F. Salehli, et al., *Crystals* **10**, 224 (2020).